



FIZIKA

Staklasti metali – materijali budućnosti?

Emil Babić¹

Uvod

Staklasti metali su posve nova i osobito zanimljiva vrsta materijala. Njihovim stvaranjem čovjek je korigirao prirodu jer amorfno stanje nije “prirodno” za metale i slitine pa ove materijale ne nalazimo u prirodi. No, osim ovog aspekta, ovi su materijali zanimljivi i zbog njihovih neobičnih i za primjenu vrlo korisnih svojstava.

Amorfno ili staklasto tijelo ne posjeduje svojstvo kristaliničnosti. To znači da mu atomi nisu raspoređeni u periodičnu prostornu rešetku, već su nasumično smješteni u prostoru (slika 3). Činjenica da kod amornih tvari postoji međudjelovanje među atomima, ali ne postoji uređenost među njima, znatno otežava potpuno razumijevanje njihove prirode. Kod izučavanja plinova situaciju pojednostavnjuje odsutnost međudjelovanja među atomima iako postoji neuređenost. S druge strane, kod kristala postoji međudjelovanje među atomima, ali i krajnja uređenost koja uzrokuje svojstva makroskopske simetrije koja se odražava na svim fizikalnim svojstvima kristala. Upravo to svojstvo simetrije jest osnova za primjenu teorije grupa kao matematičke metode pri tumačenju svojstava kristala. Odsustvo periodičnosti kod amornih tijela onemogućava primjenu ovakvih matematičkih metoda, pa s teorijske strane, proučavanje ovih tvari predstavlja posebno kompliciran zadatak. Međutim, za znanost – čiji je osnovni “motor” znatiželja – ova poteškoća predstavlja osobiti izazov.

U ovom članku ćemo nešto reći o metodama proizvodnje, strukturi i ostalim svojstvima staklastih metala, kao i o njihovim sadašnjim i predvidivim primjenama.

Postupci dobivanja staklastih metala

Staklasti metali dobivaju se, u osnovi, na dva načina:

- atomi se nasumično “naslažu” na hladnu podlogu. (Ovo se postiže napanjanjem, katodnim prskanjem ili elektro odnosno kemijskom reakcijom.)
- taljevina se naglo ohladi, tako da se atomi “zamrznu” u stanju sličnom onom u tekućini.

Treba naglasiti da se amorfno kruto tijelo ne može dobiti direktno iz kristala jer atomi u rešetci zauzimaju položaje najniže energije pa je to stanje tvari stabilno. Naprotiv tomu, ako se temperatura amornog tijela dovoljno povisi, atomi će posjedovati dovoljno energije da se pomaknu u položaje niže energije, tj. ono će rekristalizirati. Primijetimo također da metoda pripreme staklastog metala mora biti prilagođena svakoj vrsti slitine.

Termičko napanjanje je jedina metoda kojom se dobivaju čisti metali u amorfnom stanju. Kod te metode, koja je prikazana na slici 1, čisti se metal rastali u visokom vakuumu pa pojedini atomi stižu na hladnu podlogu na kojoj se praktički “smrznu”

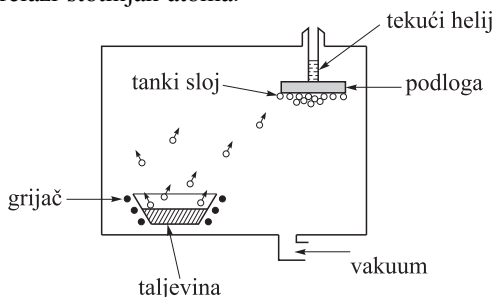
¹ Emil Babić je redoviti profesor od 1986. g. i profesor emeritus od 2013. g. na Fizičkom odsjeku PMF-a Sveučilišta u Zagrebu. Bavi se istraživanjima u fizici čvrstog stanja. Članak je objavljen šk. god. 1979/80.

u položaju u kojem su dotakli podlogu. Podloga mora imati vrlo visoku toplinsku vodljivost i vrlo nisku temperaturu (obično 4.2 K, tj. -269°C). Na taj način može se dobiti amorfní tanki sloj čija debljina ne prelazi stotinjak atoma.

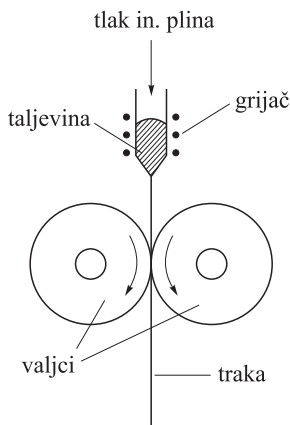
Druga skupina staklastih metala koja se priprema postupkom katodnog prskanja su slitine rijetkih zemalja (La, Ce, ..., Gd) i prijelaznih metala (Fe, Co, Ni itd.). Kod ovog postupka atomi se odstranjuju s površine izvornog materijala udarcima ubrzanih iona nekog inertnog plina, a zatim se deponiraju na posebnu podlogu. Neke od ovih slitina (npr. Gd-Co) bi se mogle koristiti za magnetske memorije u računalima budućnosti zbog njihovih posebnih magnetskih svojstava.

Treća vrsta slitina su kombinacije prijelaznih metala T (Fe, Ni, Co, Pd...) i metaloida M (B, Si, P, C) približnog sastava T_4M . Ti staklasti metali se najlakše pripremaju oko eutektičke smjese, tj. u odnosima za koje je temperatura tališta danog sistema najniža, pa su tekuća i čvrsta faza u ravnoteži već na razmjerno niskoj temperaturi. Zbog tog se ovi staklasti metali mogu dobiti naglim hlađenjem direktno iz taljevine. Ovakvo dobiveni materijali imaju vrlo povoljna fizikalna svojstva i stabilni su do $\approx 400^{\circ}\text{C}$, a zbog ekonomične proizvodnje mogućnosti praktične primjene su im velike.

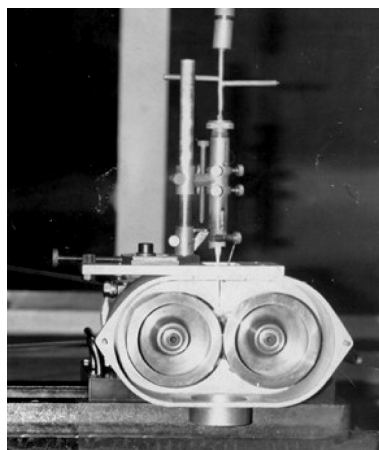
Priprema staklastih metala iz taljevine zahtijeva brzo hlađenje (10^5 – 10^7 stupnjeva u sekundi) kako bi se izbjegla rekristalizacija. To je moguće samo za tanke uzorke. O postupcima proizvodnje staklastih metala iz taljevine napisana su na našem jeziku dva opširna članka ([1], [2]) pa ćemo ih ovdje samo kratko spomenuti.



Slika 1. Princip rada uređaja za naparivanje tankih slojeva na hladnu podlogu.



Slika 2. a) Princip rada mlina za ultrabrzno kaljenje.



b) Praktična izvedba istog uređaja na Institutu za fiziku Sveučilišta u Zagrebu.

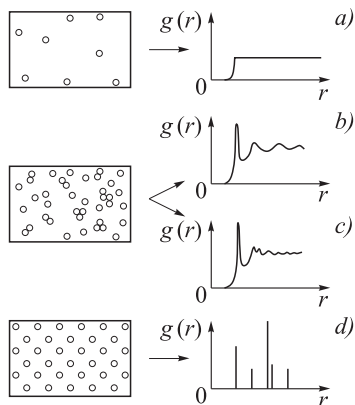
Postupci se dijele u povremene i kontinuirane. Povremeni je postupak npr. kad se mala kapljica taljevine naglo “spreša” među bakrene ploče. Manjkavosti ovog postupka su: vrijeme između dva kaljenja je mnogo dulje nego sam proces kaljenja, a gotovi proizvod je malena pločica nepravilna oblika.

Prvi uređaj za kontinuiranu proizvodnju staklastih metala (prikazan na slici 2) napravljen je u Zagrebu 1969. god. prema ideji prof. Leontića. Bit je postupka u tome

da se taljevina simultano “preša” i skrućuje koristeći pri tom dobro poznati princip valjaoničkih mlinova za pravljenje limova. Ukratko, kontinuirani mlaz taljevine se dovodi u procjep među metalnim valjcima koji brzo rotiraju u suprotnim smjerovima. Taljevina se spreša i skrutne (površina valjka je hladna) te napušta valjke u obliku trake, čija duljina nije ograničena. Mlin za brzo kaljenje uspješno se upotrebljava kod niza slitina. Ograničava ga, međutim, činjenica da je, usprkos velikoj brzini hlađenja, vrijeme hlađenja ipak vrlo kratko ($< 10^{-3}$ s) pa slitina može napustiti valjke na temperaturi još uvijek dovoljno visokoj da dođe do rekristalizacije. Zbog toga se češće koristi pojednostavnjena metoda ([2]) kod koje mlaz taljevine dolazi na obod brzo rotirajućeg valjka. Uslijed rotacije taljevina se razvuče, skrutne i, zbog centrifugalne sile odvoji od valjka u obliku trake proizvodnje dužine.

Struktura staklastih metala

Bitna razlika između kristalne i amorfne tvari je u njihovoj strukturi. Na slici 3 shematski su prikazane strukture različitih stanja materije te funkcije $g(r)$ koja mjeri vjerojatnost nalaženja drugog atoma na udaljenosti r od atoma-ishodišta. Za plin (slika 3a)) $g(r)$ je konstantna, što znači da je za drugi atom svaki položaj jednako vjerojatan. Kod kristala (slika 3d)) $g(r)$ se sastoji od niza oštih šiljaka što znači da je raspored atoma strogo periodičan. Za amorfno kruto tijelo (slika 3c)) i tekućine (slika 3b)) funkcije $g(r)$ su slične, i po obliku između onih za plin i kristal. To pokazuje da u tekućini i amorfnom stanju postoji uređenje na kratku udaljenost, tj. povezanosti između položaja susjednih atoma, ali nema povezanosti u položajima međusobno udaljenih atoma. Za opis strukture amorfnihih tijela najčešće se koristi model nasumično gusto složenih tvrdih kugli koje predstavljaju atome. Danas se za takvo nasumično slaganje određenih atoma da zadatak kompjutoru koji napravi “amorfno tijelo”. Računalo također iz dobivenih položaja računa funkciju $g(r)$ koja se može usporediti s $g(r)$ dobivenom pomoću difrakcije rendgenskih zraka na konkretnoj slitini. Slaganje je obično dosta dobro ako se uzme u obzir da tvrde kugle nisu dobra fizikalna slika atoma.



Slika 3. Stanje tvari i odgovarajuće vjerojatnosti nalaženja drugog atoma na udaljenosti r od prvog atoma $g(r)$ [a) plin, b) tekućina, c) amorfno kruto tijelo i d) kristal].

Svojstva staklastih metala

Tipična neuređenost strukture, koja je i homogena i izotropna, uvjetuje posebna fizikalna svojstva metalnih stakala.

To se posebno dobro ocrtava kod *mehaničkih svojstava*. Većina je kristalnih slitina vrlo tvrda ali i krta. Kod metalnih stakala lako se dobije neuobičajena kombinacija visoke tvrdoće, čvrstoće, elastičnosti i žilavosti. Zbog izuzetne homogenosti ovi materijali mogu apsorbirati veliku količinu energije prije kidanja. Ovo svojstvo je posljedica nepostojanja dobro definiranih strukturnih defekata kao što su granice zrna ili dislokacijske linije

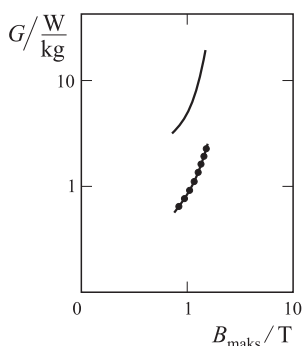
koje igraju važnu ulogu kod kristalinih materijala. Zbog homogenosti ovi su materijali otporni i na koroziju. Naime, otpornost na koroziju ovisi o kemijskoj aktivnosti tvari i njenoj sposobnosti da stvori pasivni sloj koji sprječava daljnu koroziju. I pored visoke kemijske aktivnosti, amorfne slitine su se pokazale mnogo otpornije na koroziju nego kristalne. Razlog je u tome što kemijska aktivnost pospješuje stvaranje pasivnog sloja, dok zbog homogenosti ne dolazi do prodora u unutrašnjost kao kod kristalnih slitina.

Transportna svojstva (električni otpor, supravodljivost, termoelektromotorna sila i toplinska vodljivost) staklastih metala su vrlo različita u odnosu na ona kod kristalnih slitina. Tako specifični električni otpor ovih materijala može biti deset i više puta veći nego kod kristalnih slitina. Električni im otpor, osim toga, slabo ovisi o temperaturi pa se od apsolutne nule do sobne temperature otpor promjeni za svega par postotaka. Oba ova svojstva slijede iz strukture neuređenosti, jer poznato je da bi električni otpor savršeno periodičnog metala iščezavao na temperaturi apsolutne nule. Porast otpora s temperaturom posljedica je narušavanja periodičnosti zbog pomaka atoma iz ravnotežnih položaja uslijed termičkih vibracija. Kod amornih metala periodičnost unaprijed ne postoji (zato je otpor visok i na apsolutnoj nuli), a termička titranja uzrokuju tek malu dodatnu promjenu u neuređenosti (otud i slaba ovisnost otpora o temperaturi).

Iz istih razloga su i termoelektromotorne sile te toplinske vodljivosti staklastih metala male u usporedbi s onim za kristalne. Posebno je interesantna pojava supravodljivosti u amornim slitinama. (Supravodljivost je pojava kod koje električni otpor metala padne na nulu već na konačnoj temperaturi.) Pokazalo se je, naime, da neki metali, koji inače nisu supravodiči, to postanu u amornom stanju.

Slično je i s *magnetskim svojstvima*. Mnoge amorfne slitine koje sadrže Fe, Co ili Gd su feromagnetni, tj. magnetski momenti nekih elektrona se, zbog kooperativnog međudjelovanja, usmjere u jednom smjeru. U [1] su magnetska svojstva opisana, pa ih nećemo ovdje ponavljati. Spomenimo ipak “meki” feromagnetizam koji se javlja u slitinama tipa T_4M , a manifestira se u uskoj magnetskoj histerezi što u praksi znači male gubitke kod transformatora izmjenične struje.

Primjena staklastih metala



Slika 4. Usporedba gubitaka u jezgri (G) za konvencionalnu $Fe3\%Si$ slitinu (puna linija), amornu slitinu $Fe_{82}B_{10}Si_8$ (kružići) iste debljine pri sinusnoj indukciji magnetskog polja B frekvencije 60 Hz.

Kao što je već spomenuto, amorfne slitine su posve nova vrsta materijala tako da niti poznajemo sva njihova svojstva, niti su proizvedene sve moguće slitine. Zbog toga nije ni moguće dati potpuniju listu njihovih predvidivih primjena. Ove će očito ovisiti o njihovim svojstvima i o ekonomičnosti proizvodnje.

Čini se da će amorfne slitine imati najširu primjenu za proizvodnju jezgri transformatora s malim gubicima. Doista, amorfne $Fe_{82}B_{10}Si_8$ slitine imaju 5–10 puta manje gubitke nego $Fe-Si$ slitine koje se inače koriste u transformatorima (slika 4). Tako mali gubici nisu uzrokovani samo uskom histerezom već i visokim električnim otporom koji smanjuje vrtložne struje (one su posebno velik problem kod visokih frekvencija), pa u tom području staklasti magneti nemaju premca. “Meki” amorfni feromagnetni se u SAD-u već upotrebljavaju za posebne transformatore i magnetsku zaštitu (sprječavanje utjecaja vanjskog

magnetskog polja), a u Japanu za video-tehniku i reprodukciju zvuka (npr. glave magnetofona).

Jednaku, ako ne i širu primjenu imat će njihova mehanička svojstva. već dugo vremena koristi se “niklovanje” što je u stvari nanošenje amorfnog NiP sloja visoke tvrdoće i dobre otpornosti na koroziju. Obzirom da su ti materijali vrlo tvrdi i mogu se obrađivati, lako je zamisliti proizvodnju noževa i žileta s kontinuirano zamjenjivom oštricom.

Konačno, spomenimo svojstvo u kojem staklasti metali uvelike nadmašuju kristalne, a to je *otpornost na radioaktivno zračenje* (α , β , γ -zrake, neutroni i razni ioni). Naime, ako se neki atom u amorfnom tijelu i pomakne pod utjecajem upadnog zračenja, rezultirajući materijal ostaje amorfan i njegova fizikalna svojstva ostaju gotovo nepromijenjena. Svojstva kristalnih materijala bitno ovise o njihovoj periodičnosti i dodatne nesavršenosti, uzrokovane upadnim zračenjem, mogu ih jako izmijeniti. Zbog toga bi amorfne slitine mogle imati znatnu primjenu u reaktorskoj tehnologiji. Spomenimo pritom i jednu vrlo specifičnu primjenu staklastih metala. Smatra se da bi oko 1995. god. trebala proraditi prva električna centrala koja koristi termonuklearnu fuziju ([3]). U jednom od tih postupaka se “vruća” plazma zadržava u određenom dijelu prostora korištenjem jakog magnetskog polja. Jako magnetsko polje u velikom volumenu može se ekonomično ostvariti jedino pomoću supravodljivih magneta za što se koristi zavojnica od kristalne NbTi slitine. Međutim, zavojnica je izložena znatnom radioaktivnom zračenju koje bi mogle dovesti do nestanka svojstva supravodljivosti i time do katastrofe ogromnih razmjera. Dakle, upotreba amorfnih supravodiča mogla bi omogućiti sigurniju energetska budućnost čovječanstva.

Zaključak

Veći dio istraživanja u suvremenoj fizici čvrstog stanja usmjeren je na pojave i materijale za koje postoji mogućnost praktične primjene. Da takva usmjerenost ne čini istraživanja manje interesantnim svjedoči brzi razvoj proučavanja i proizvodnje staklastih metala koji je osim industrijske primjene otvorio i mnoge osnovne probleme fizike čvrstog stanja. O važnosti tih istraživanja najbolje govore Nobelove nagrade za 1977. godinu podijeljene *N. F. Mottu* i *P. W. Andersonu* pretežno za njihov doprinos na tom području. No razumijevanje amorfnih materijala ostaje i nadalje nadasve komplicirani zadatak tako da će vjerojatno ti problemi privlačiti pažnju mnogih fizičara još dugu niz godina.

Napomena. Rezultati i obim istraživanja staklastih metala u proteklih 40 godina nakon izlaska članka (i 50 godina nakon prve konferencije iz tog područja u Brelima, Republika Hrvatska, 1970.) potvrdili su važnost i zanimljivost tih sustava. Posebno, 90-tih godina su otkrivena masivna metalna stakla (MMS) koja nastaju i pri sporom hlađenju taljevine (jednostavna proizvodnja!) i mogu imati debljinu i 10-tak centimetara i time brojne nove primjene. Nadalje, početkom milenija su u istraživanje MMS uvedeni ekvimolarni multikomponentni sustavi, što je dovelo do razvoja visoko-entropijskih slitina/materijala, udarnog pravca u razvoju novih metalnih i izolatorskih materijala. Međutim, priroda staklastog prijelaza i dalje čeka svoje pojašnjenje.

Literatura

- [1] E. BABIĆ, *Elektrotehnika*, **5–6** (1977) 377.
- [2] D. PAVUNA, *Elektrotehnika*, **5–6** (1977) 424.
- [3] *O termonuklearnim centralama*, vidi članke: V. KNAPP, MFL (1978/79) br. 4, D. MILJANIĆ, MFL (1978/79) br. 2.